UNIDAD II: EQUILIBRIO DE FASES.

I. ECUACION DE CLAPEYRON.

Para la Resolución de Los problemas Utilice los datos mostrados en Cada enunciado Y las ecuaciones de Clapeyron o Clausius-Clapeyron en el caso que sea Necesario, De necesitar algún dato de Referencia diríjase a la Tabla D-1.

1) La presión de vapor del dietil éter líquido es 200 torr a 2,2°C y 400 torr a 17,9°C. Determine: a) El calor de vaporización para el rango mencionado De temperaturas; b) El punto de ebullición en un sitio cuya presión barométrica es 600 torr.

2) La entalpía molar normal de vaporización del metanol vale 37,4 kJ/gmol y la temperatura de ebullición normal es 64,7°C. Determine la presión de vapor (torr) de dicho alcohol a 35°C.

3) Estime la temperatura de cocción en una olla de presión cuya válvula está ajustada para abrirse cuando la presión interior supere en 1 atm a la presión exterior.

4) El calor de vaporización del agua es 40670 J/gmol en el punto normal de ebullición. La presión barométrica en una ciudad es de alrededor de 620 torr. a) ¿Cuál es el punto de ebullición del agua en esa ciudad? ;b) ¿Cuál es el punto de ebullición con una presión de 3 atm?;c) Compare los resultados con la temperatura normal de ebullición.

5) Una sustancia pura presenta las siguientes propiedades físicas en su punto de ebullición normal (180 K): ΔHv=14,4 kJ/mol; V_L=115 cm^3/gmol; V_G=14,5 dm^3/gmol. Calcule la pendiente (dP/dT) según las ecuaciones de: (a) Clapeyron; (b) Clausius-Clapeyron. ¿Cuál es el % de error implicado?

6) Un investigador midió en condiciones adecuadas la presión de vapor del SO_2 a diferentes temperaturas, obteniendo las relaciones que se muestran a continuación para el sólido y el líquido. Determine: a) la temperatura y presión en el punto triple; b) el calor de fusión. Compare los valores calculados en (a) y (b) con los tabulados.

$$(L-V): \log\left(\frac{P}{KPa}\right) = 7{,}4435 - \frac{1425{,}7}{\left({}^{T}/_{K}\right)}$$

$$(S-V): \log\left(\frac{P}{KPa}\right) = 9{,}7165 - \frac{1871{,}3}{\left({}^{T}/_{K}\right)}$$

7) Estime el punto de ebullición normal y la entalpía de vaporización normal para el alcohol metílico y el benceno, a partir de los siguientes datos.

Temperatura (°C)		0	25	50	75	100
Presión de Vapor (Torr)	Benceno	27,1	94,4	271	644	1360
	Metanol	29,7	122	404	1126	----

8) El punto de fusión normal de la paracloroanilina es 70°C. La presión de vapor a esa temperatura es 5 torr, y a 100°C es 20 Torr. Para el punto de fusión normal, el calor de transición vale 4,7 kcal/gmol, la densidad del sólido es 1,45 g/cm$_3$ y la densidad del líquido es 1,15 g/cm$_3$. a) Calcule el calor molar de vaporización y el calor molar de sublimación; b) Indique si el punto de fusión a 100 atm será superior o inferior a 70°C. Confirme su predicción calculándolo; c) Calcule la temperatura del sólido si su presión de vapor es menor a 100 Pa.

9) La presión de vapor del tetracloruro de carbono líquido es 10539 Pa a 290K y 74158 Pa a 340 K. La presión de vapor del sólido es 270 Pa a 232 K y 1092 Pa a 250 K. Calcule las entalpías de vaporización, sublimación y fusión para el CCl_4 en su punto triple. Justifique las aproximaciones realizadas.

10) El naftaleno, $C_{10}H_8$, funde a 80°C. La presión de vapor del líquido es 10 torr a 85,8 °C y 20 torr a 101,7 °C, mientras que la del sólido es 1 torr a 52,6 °C. Bosqueje un diagrama de fases cualitativo para el naftaleno y determine: a) Calor de vaporización del líquido entre 10 y 20 torr; b) La presión de vapor en el punto de fusión; c) Calor de sublimación y calor de fusión; d) La temperatura del sólido si la presión de vapor ha de ser menor que 0,1 torr.

11) Las densidades [g/cm$_3$] del plomo sólido y líquido en su punto de fusión normal (327°C) son 10,94 y 10,65, respectivamente. Calcule la presión que debe aplicarse al plomo para aumentar su punto de fusión en 20°C. *Datos*: ΔHfus = 4,81 kJ/gmol; M = 207 g/gmol.

12) Un hombre que pesa 80 kg está patinando sobre el hielo con unos patines que tienen un área de 20 mm$_2$. La temperatura del hielo es -2ºC. ¿Fundirá el hielo bajo los patines por el efecto de la presión? Dato Adicional: para el agua en su punto triple, los volúmenes de cada fase son: V_L=0,001 m$_3$/kg; Vs=0,001091 m$_3$/kg.

13) El punto de fusión del CCl4 (P.M. 156 g/mol) es -22°C. A esta temperatura la presión vapor es 10 mm de Hg; los calores de fusión y vaporización son 0,650 y 7,20 kcal/mol, respectivamente; las densidades del líquido y del sólido son 1,63 y 1,80 g/cm, respectivamente. a) Trazar un diagrama de fases cualitativo para el CC14, en escala semilogarítmica; usando dos o tres puntos específicos como guía, indicar las regiones líquido, sólido y vapor; b) Calcular el calor de sublimación; c) Calcular el cambio en el punto de fusión por aplicación de una presión de 10 atm. NOTA: considerar que la presión de vapor en el punto triple es de 10 mm Hg.

II. CONSTRUCCION DE CURVAS DE VAPORIZACION.

14) Complete la siguiente tabla y construya la curva de vaporización para el etanol desde su punto triple (t) hasta su punto crítico (c). Utilice los modelos matemáticos más adecuados para cada punto.

T/°C	-112(t)	-60	-31,3	25		100		200	*
P/Torr	3,2E-6		0,9998		760		9000		*
Log P									

- Utilizando la Gráfica, determine la presión de Vapor (Psia) del etanol a 0°C

15) Beattie y Marple (J. Amer. Chem. Soc. 1950, 72, 1450) proponen la siguiente ecuación para la presión de vapor de 1-buteno en el intervalo de -75ºC a 125ºC.

$$\log\left(\frac{P}{atm}\right) = 5{,}47546 - \frac{1343{,}516}{\left({}^{T}/_{K}\right)} - 167{,}551 * 10^{-5}\left({}^{T}/_{K}\right)$$

a) Construya la curva de vaporización para el 1-buteno, log (P/atm) vs T/ºC, hasta el punto crítico (*). Nótese que para calcular la temperatura de saturación a una presión dada, requerirá plantear un método iterativo. Para valores fuera del rango de la ecuación indicada, utilice otros modelos que considere adecuados. Justifique su elección.

P/atm					1,0	5,0	10	20		*
T/°C	-90	-75	-50	-30					125	*

b) Una muestra de 1-buteno se encuentra a 3 bar y 320ºF. Se enfría a presión constante hasta unos 18ºF por debajo del punto de burbuja; y finalmente se expande isotérmicamente hasta alcanzar la presión atmosférica. Represente este proceso en la Figura 1, definiendo cada estado y señalando los cambios de fase ocurridos.

III. DIAGRAMAS DE FASES.

Para las siguientes Sustancias puras complete la Respectiva tabla de datos. Utilice las propiedades físicas proporcionadas y las disponibles en el Manual de Tablas de fisicoquímica. Justifique adecuadamente las consideraciones teóricas necesarias para utilizar las ecuaciones. Construya a escala el respectivo Diagrama de fases y señale correctamente los puntos más Importantes, así como Cada fase.

16) ARGON

	Solido-Vapor		Triple	Liquido-Vapor				Critico	Solido-Liq	
P/Kpa			68,9				3000*			5000
T/K	60	70	80,806	87,3	100	120			80,814	
Log P										

-La curva de equilibrio líquido-vapor del argón viene dada por la siguiente expresión:

$\ln \frac{P}{P_0} = A_0 + \frac{A_1}{T} + A_2 * T$ Con los Siguientes Valores Para las constantes:

Constantes	Valor
Po	101 Kpa
Ao	9,688286
A1	-823,8806 K
A2	-2,878398*10-3 K

Datos Adicionales
-ΔHfus = 29,54 kJ/kg.
-Utilizar la ecuación de Modell-Reid para el cálculo del punto en (*).

Preguntas Adicionales:
*Calcular La densidad del Líquido y la Densidad del Solido en el Punto Triple.

17) TETRACLORURO DE CARBONO

	Solido-Vapor		Triple	Liquido-Vapor			Critico	Solido-Liq	
P/Torr	1		10	760	3800	12000		760	5000
T/°C		-27							
Log P									

Datos Adicionales:

Punto de Fusión Normal: -22,6°C

$\Delta H_{Fustriple} = 0{,}650 \ \frac{kcal}{gmol}$

$\rho_{Liq} = 1{,}63 \ \frac{g}{cm^3}$

$\rho_{Sol} = 1{,}80 \ \frac{g}{cm^3}$

Pregunta Adicional: Calcular el cambio en el punto de fusión por aplicación de una presión de 10 atm. Considere que la presión de vapor en el punto triple es de 10 mmHg.

18) BENCENO

	Solido-Vapor		Triple	Liquido-Vapor				Critico	Solido-Liq	
P/Bar					1,0		25			
T/K	250	265		300		400				
Log P										

Datos Adicionales

Punto de Fusión Normal: 5,52°C
Densidad del Solido: 0,891 g/cm3

19) CIANURO DE HIDROGENO:

	Solido-Vapor		Triple	Liquido-Vapor				Critico	Solido-Liq	
T/°C	-40		-13,3	0		100				
P/Kpa		10			101,325		3500		101,325	5000
Log P										

Datos Adicionales

Peso molecular: 27,03 g/gmol.
Densidad del líquido a 0°C: 0,715 g/cm3
Calor de vaporización normal: 25,2 kJ/gmol.
Calor de fusión: 8,406 kJ/gmol
Densidad crítica: 0,195 g/mL.

20) AMONIACO

	Solido-Vapor		Triple	Liquido-Vapor				Critico	Solido-Liq	
T/°C				-50		60				-75
P/mmHg	5	20			760		45000		760	
Log P										

Propiedades Físicas.
Densidad del Sólido (-79ºC) = 0,81 g/cm
Densidad del Líquido en su punto de Ebullición normal: 682 kg/m3

Preguntas Adicionales.
*Utilizando la ecuación de Clapeyron, calcule la entalpía de vaporización normal para el Amoníaco. Compare el resultado obtenido con el valor experimental tabulado

21) ACIDO ACETICO

	Solido-Vapor		Triple	Liquido-Vapor					Critico	Solido-Liq	
T/°C	-10			45		140					
P/atm		0,00658			1,0		20	40		1,0	50
Log P											

Propiedades de punto triple.
*Temperatura: 289,75 K
*Presión de vapor: 9,1 mmHg.
*Densidad del líquido: 1,05 g/cm3
*Densidad del sólido: 1,10 g/cm3

Preguntas Adicionales:

Ácido acético a 50 bar y 480°F (I) se enfría isobáricamente a 345 K (II). Ubique en el diagrama de fases los puntos mencionados, Señalando los estados de agregación, la trayectoria del proceso, la transición de fase (Y el punto donde se produce). ¿Es posible lograr una fase condensada mediante una compresión isotérmica, partiendo del mismo estado inicial? Justifique su respuesta.

Lea gráficamente la presión de vapor a 68°F y 100°C. Exprese su resultado en mmHg.

22) ETILENO

	Solido-Vapor		Triple	Liquido-Vapor					Critico	Solido-Liq	
T/K	75		104				273	280		104,01	
P/atm		0,25E-3	1,184E-3	0,50	1	15					50
Log P											

Preguntas adicionales:

*Estime las densidades [kg/m3] del etileno líquido y sólido en su punto triple.
*Lea gráficamente la presión de vapor para una temperatura de -30ºC
* Etileno a 80 K Y 0,600 mmHg (I) se calienta isobáricamente a unos 50°F (II); para comprimirse luego isotérmicamente hasta 1200 psig (III). Represente el proceso detalladamente en el diagrama de fases, indicando los estados de agregación y las transiciones de fases (Incluyendo lo0s puntos de intersección con las curvas de equilibrio).